

501-926
(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年8月21日 (21.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/068863 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 69/00, C08K 5/103
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/01544
(22) 国際出願日: 2003年2月14日 (14.02.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-39757 2002年2月18日 (18.02.2002) JP
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光石油
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目
6番1号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長佐 宗廣
- (CHOSA,Munehiro) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都港区
芝五丁目6番1号 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI,Tamotsu et al.); 〒
105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号 ブ
リヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).
(81) 指定国(国内): CN, KR, US.
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).
添付公開書類:
— 國際調査報告書
2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: AROMATIC POLYCARBONATE RESINS FOR OPTICAL DISK SUBSTRATES

(54) 発明の名称: 光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂

(57) Abstract: It is intended to provide aromatic polycarbonate resins for obtaining optical disk substrates which show a high yield in the step of molding and have a high reliability. Namely, aromatic polycarbonate resins for optical disk substrates having a viscosity-average molecular weight (M_v) of from 10,000 to 20,000 which are prepared by adding from 0.015 to 0.05 parts by mass of a C₁₄₋₃₀fatty acid monoglyceride to 100 parts by mass of an aromatic polycarbonate resin, further adding water having an electric conductivity measured at 25 °C of 1 μ S/cm or below, subjecting the resultant mixture to extrusion molding while controlling the moisture content of the resin to 0.05 to 0.3% by mass, cooling, cutting and pelletizing.

[統葉有]

WO 03/068863 A1



(57) 要約:

成形時の歩留りが良く、且つ信頼性の高い光ディスク基板を得るための芳香族ポリカーボネート樹脂を提供する。

芳香族ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、炭素数14～30の脂肪酸モノグリセリドを0.015～0.05質量部添加するとともに、25°Cで測定した電気伝導率が $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水を添加して、該樹脂の含水量を0.05～0.3質量%に調節しながら、押出成形し、冷却、切断してペレット化してなる粘度平均分子量(M_v)が10,000～20,000である光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂である。

明細書

光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂

技術分野

本発明は、光ビームの集光により情報の記録、再生又は記録、再生、消去等を行う高密度の光記録媒体に用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂に関するものであり、更に詳しくは、本発明は、成形性、物性に優れたコンパクトディスク（音楽用CD、CD-ROM、CD-R及びCD-RW）、MO、MD及びデジタルバーサタイルディスク（DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW及びDVD-RAM）等の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂に関するものである。

背景技術

光ディスク基板としては、芳香族ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂及びガラス等が用いられるが、射出成形によって微細な成形が容易で、大量生産に適すること等から樹脂が主として用いられている。

更に、光ディスク基板の耐衝撃性等の強度、更には透明性、耐熱性、低吸水性等の点から芳香族ポリカーボネート樹脂が用いられている。

ところで、芳香族ポリカーボネート樹脂ペレットの溶融押出し成形時に光ディスク基板周囲に発生したバリは、離型時に金型と擦れて浮遊塵となり光ディスク基板表面に付着したり、金型に付着して次回の光ディスク基板の成形時に基板内に混入し、成形工程後の傷欠陥検査で異物又は光学的欠陥として検出され、光ディスク基板

の歩留りを下げる原因となる。

バリの発生を抑制し、円滑な離型を実現するため、離型剤を芳香族ポリカーボネート樹脂に配合することは公知である。

例えば、特開平10-60105号公報には、炭素数14～30の脂肪酸モノグリセリドを0.06～0.1質量%含有する光ディスク基板用芳香族ポリカーボネートが開示されている。

発明の開示

炭素数14～30の脂肪酸モノグリセリドの添加量が0.06質量%以上の場合、光ディスク基板の金型離型性が良好になることは当然である。

しかしながら、光ディスクは記録媒体として長期間、データを保存し続ける必要がある。

本発明者らの、90℃、湿度90%の恒温恒湿条件下における光ディスクを加速劣化させてその信頼性を確認したデータでは、炭素数14～30の脂肪酸モノグリセリドの添加量が0.05質量部を越えると、芳香族ポリカーボネート樹脂の加水分解による偏光白濁欠陥が促進される傾向はないが、樹脂の分子量が低下する傾向が認められており、情報記録の信頼性の低下につながることが判明した。

従って、炭素数14～30の脂肪酸モノグリセリドの添加量は極力減らし、必要以上に添加すべきではない。

一方、離型剤が少なすぎると、光ディスク基板表面に霧がかかった様な離型斑(クラウド)が発生し、極端な場合は信号そのものにノイズとして悪影響を与えたり、金型よりの離型不良によるバリが発生し、バリが光ディスク基板表面に付着したり基板内部に混入したりして光学欠陥を増加させる。

従って、円滑な光ディスク基板の離型性と光ディスクの信頼性

(例えば、信号の読み取りエラー等) 確保の両立を考慮すると、炭素数 14～30 の脂肪酸モノグリセリドの添加量には一定の許容範囲があることが判明した。

又、芳香族ポリカーボネート樹脂を押出機により溶融押し出し成形するペレットの製造方法において、離型剤として用いる炭素数 14～30 の脂肪酸モノグリセリドが変性し、脂肪酸モノグリセリドのカーボネート、脂肪酸ジグリセリド及び脂肪酸トリグリセリドが生成し、光ディスク基板の成形時の離型性が低下することも判明した。

更に、この炭素数 14～30 の脂肪酸モノグリセリドの変性を防止するには、芳香族ポリカーボネート樹脂への水の添加が有効であることを見出した。

しかしながら、添加する水質によっては、押し出し成形されたペレットを用いて得た光ディスク基板を 90℃、湿度 90% の恒温恒湿条件下における加速劣化させてその信頼性を確認したデータでは、芳香族ポリカーボネート樹脂の加水分解による偏光白濁欠陥の発生が促進されることも判明した。

本発明は、上記の状況下でなされたもので、成形時の歩留りが良く、且つ信頼性の高い光ディスク基板を得るためのポリカーボネート樹脂を提供することを目的とするものである。

本発明者ら、上記の目的を達成するべく鋭意努力検討した結果、芳香族ポリカーボネート樹脂に対し、炭素数 14～30 の脂肪酸モノグリセリドを特定範囲量添加するとともに、特定の電気伝導率の水を添加して、該樹脂の含水量を特定範囲に調節しながら、押し出し成形すると、上記問題点が一挙に解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

(1) 芳香族ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、炭素数 14～30 の脂肪酸モノグリセリドを 0.015～0.05 質量部添加するとともに、25℃で測定した電気伝導率が $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水を添加して、該樹脂の含水量を 0.05～0.3 質量% に調節しながら、押出し成形し、冷却、切斷してペレット化してなる粘度平均分子量 (M_v) が 10,000～20,000 である光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂、

(2) 溶融押出しされた芳香族ポリカーボネート樹脂の冷却を、25℃で測定した電気伝導率が $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水を用いて行なう上記 1 に記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂、

(3) 芳香族ポリカーボネート樹脂の末端基の 30 モル% 以上が p-クミルフェノキシ基及び／又は p-tert-オクチルフェノキシ基である上記 1 に記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂、

(4) 芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) が、11,000～18,000 である上記 1～3 のいずれかに記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂、

(5) 芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) が、12,000～16,000 である上記 1～3 のいずれかに記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂、

(6) 脂肪酸モノグリセリドの添加量が 0.02～0.04 質量部である上記 1～3 のいずれかに記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂、

(7) 脂肪酸モノグリセリドがステアリン酸モノグリセリドである上記 1～3 のいずれかに記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂及び

(8) 芳香族ポリカーボネート樹脂の含水量が 0.05～0.2 質

量%である上記1～3のいずれかに記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂としては、末端基の30モル%以上がp-クミルフェノキシ基及び/又はp-tert-オクチルフェノキシ基であり、粘度平均分子量(M_v)が10,000～20,000、好ましくは11,000～18,000、更に好ましくは12,000～16,000のものを用いることが好ましい。

芳香族ポリカーボネート樹脂の基本構造としては、特に制限はなく種々のものが挙げられる。

通常、2価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。

即ち、2価フェノールとホスゲン等のカーボネート前駆体とを溶液法により反応させ、又は2価フェノールとジフェニルカーボネート等とをエステル交換法により反応させて製造されたものを使用することができる。

2価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェ

ニル) スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル及びビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が挙げられる。

この他の2価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン及びカテコール等が挙げられる。

これらの2価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

特に、好ましい2価フェノールとしては、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールA又はビスフェノールAを主原料としたものである。

又、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、又はハロホルメート、具体的にはホスゲン、2価フェノールのジハロホーメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等が挙げられる。

尚、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ビドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、トリメリット酸及びイサチンビス(0-クレゾール)等がある。

又、本発明に用いる芳香族ポリカーボネート樹脂としては、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部を有する共重合体、又はこの共重合体を含有する芳香族ポリカーボネート樹脂であってもよい。

又、テレフタル酸等の2官能性カルボン酸、又はそのエステル形成誘導体等のエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂

であってもよい。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂としては、特定の末端基と粘度平均分子量 (M_v) を有するものが好ましい。

芳香族ポリカーボネート樹脂の末端基の調整方法としては、通常、ポリカーボネート樹脂の製造時に、末端停止剤として各種フェノール類を用いて行うことができる。

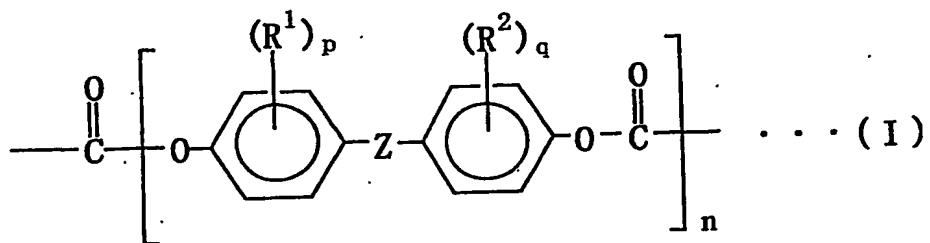
ここで、フェノール類としては、フェノール、ジメチルフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジメチル-4-tert-ブチルフェノール、*p*-tert-オクチルフェノール及び*p*-クミルフェノール等が用いることができる。

従って、芳香族ポリカーボネート樹脂としては、末端停止剤が反応した末端基、2価フェノールとしてのビスフェノールA末端を有することになる。

本発明では、これら全末端基の30モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上が、*p*-クミルフェノール及び／又は*p*-tert-オクチルフェノールが反応した*p*-クミルフェノキシ基及び／又は*p*-tert-オオクチルフェノキシ基であることが好ましい。

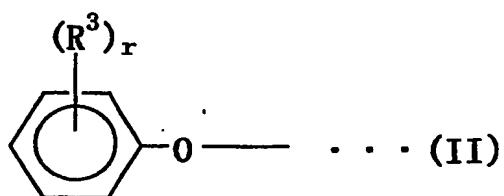
従って、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、*p*-クミルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂、*p*-tert-オクチルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂、又は他のフェノキシ基類を有する芳香族ポリカーボネート樹脂との混合物であって、芳香族ポリカーボネート樹脂の全末端基の内、*p*-クミルフェノキシ基及び／又は*p*-tert-オクチルフェノキシ基が30モル%以上になるように選定することが好ましい。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂としては、例えば、主鎖が、一般式 (I)

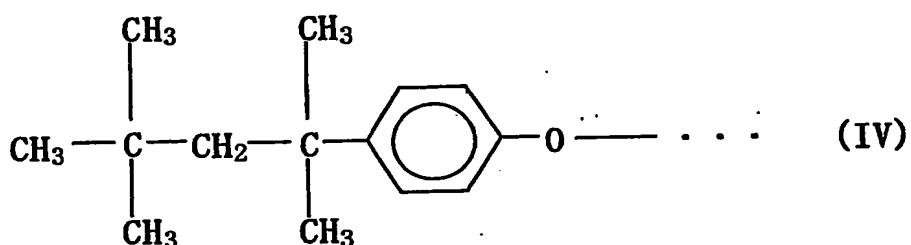
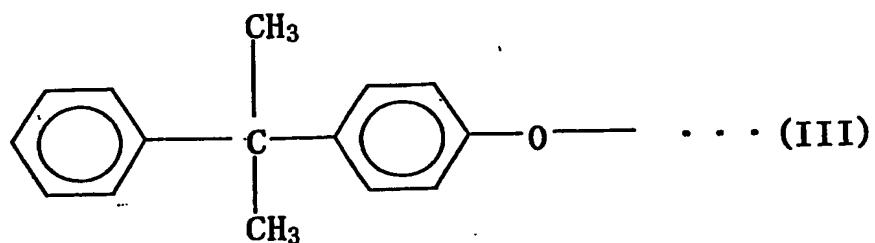


(式中、 R^1 又は R^2 は、それぞれハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、 Z は単結合、炭素数1～20のアルキレン基若しくはアルキリデン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基若しくはシクロアルキリデン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 SO^2- 、又は $-\text{CO}-$ を示し、 p 及び q は、それぞれ0～4の整数、 n は繰り返し数を示す。)

で表される構造を有するとともに、一般式 (II)



(式中、 R^3 は、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、 r は0～5の整数を示す。)で表される末端基又は水酸基を有し、且つその末端基の少なくとも30モル%が、式 (III) 及び/又は式 (IV)



で表されるものが好ましい。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、前記一般式（I）において、R¹又はR²は、それぞれハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基であることが好ましい。

ここで、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、炭素数1～6のアルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、イソヘキシル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

このR¹又はR²は、互いに同一でも異なっていてもよい。

又、R¹又はR²がそれぞれ複数ある場合は、複数のR¹又はR²は同一でも異なっていてもよい。p及びqは、それぞれ0～4の整数である。

そして、Zは単結合、炭素数1～20のアルキレン基若しくはアルキリデン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基若しくはシク

ロアルキリデン基， $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO-$ ， SO^2- ，又は $-CO-$ を示し、 p 及び q は、それぞれ0～4の整数、 n は繰り返し数を示す。

ここで、炭素数1～20のアルキレン基若しくはアルキリデン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、エチリデン基及びイソプロピリデン基等が挙げられる。

又、炭素数4～20のシクロアルキレン基若しくはシクロアルキリデン基としては、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基及びシクロヘキシリデン基等が挙げられる。

n は、芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が10,000～20,000の範囲にあるような数である。

更に、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、前記一般式(II)で示される末端基又は水酸基を有するものであり、一般式(II)において、 R^3 はハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基及び炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素及びヨウ素原子が挙げられ、炭素数1～20のアルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

一方、炭素数6～20のアリール基としては、芳香環上に置換基を有しないものでもよく、低級アルキル基等の適当な置換基を有するものであってもよい。

例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基及び

メチルナフチル基等が挙げられる。

r は 0 ~ 5 の整数を示し、 R^3 が複数ある場合は、複数の R^3 は同一でも異なっていてもよい。

又、この一般式 (II) で表わされる末端基は一種含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

即ち、前記一般式 (III) 及び／又は (IV) で表される p -クミルフェノキシ基及び／又は p -tert-オクチルフェノキシ基は、全末端基に対して 30 モル%以上であることが好ましい。

又、他の末端基としては、 p -tert-ブチルフェノキシ基及び／又はフェノキシ基が好ましく、少量の水酸基が含まれていてもよい。

更に、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、その粘度平均分子量 (M_v) が、10,000 ~ 20,000、好ましくは 11,000 ~ 18,000、より好ましくは 12,000 ~ 16,000 を満足するものが適している。

ここで粘度平均分子量 (M_v) が、10,000 未満であると、強度、特に耐衝撃性が不十分となり、0.6 mm と薄い基板の成形が困難となるとともに、基板自体の強度も実用上不十分となることがある。

又、20,000 を越えると耐衝撃強度は十分となるが、薄い基板の成形、微小凹凸であるスタンパーの転写性が低下するとともに、基板の複屈折等の光学的性質が低下し、光ディスク基板としての性能を満足することが困難となることがある。

ここで、本発明における芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は、塩化メチレン 100 cc に芳香族ポリカーボネート樹脂約 0.7 g を 20 °C で溶解した溶液をウベローデ粘度計を用いて測定した比粘度 (η_{sp}) を次式に挿入して求めたものである。

$$(\eta_{sp}) / C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M^{0.83}$$

(但し、 $[\eta]$ は極限粘度、C はポリマー濃度である。)

このため、耐衝撃性等の機械的物性と成形性・光学的特性等の物性と相反する要求を共に満足することが必要となる。

従って、耐衝撃性等の基板特性が満足される範囲で、粘度平均分子量 (M_v) の低い芳香族ポリカーボネート樹脂の選択が好ましい。

ここにおいて、本発明で用いることができる特定末端基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂は、一般的に用いられるフェノキシ基又は p-tert-ブチルフェノキシ基のポリカーボネートに比較して、粘度平均分子量即ち溶融粘度と実用物性としての落錘衝撃強度の関係において、かなり低い粘度平均分子量においても十分な落錘衝撃強度を保持するものである。

又、後記の離型剤及びその添加量と相まって、光学特性に優れた光ディスク基板を高サイクルで成形することを可能にするものである。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂としては、全末端基中に占める水酸基基の割合が 1 モル% 以下、好ましくは 0.3 モル% 以下であることが好ましい。

又、芳香族ポリカーボネート樹脂中の塩素やナトリウム又は微粒子不純物（塩化メチレン不溶成分）等は可能な限り洗浄、濾過、遠心分離等の精製・除去手段、溶融混練脱気工程等により低減したものが好ましい。

又、芳香族ポリカーボネート樹脂としては、アセトン溶媒でのソックスレー抽出成分である低分子量成分が、通常 10 質量% 以下であることが好ましい。

本発明の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂には、炭素数14～30の脂肪酸モノグリセリドを特定範囲で添加する必要がある。

ここで、炭素数14～30の脂肪酸モノグリセリドとしては、炭素数が14～30の脂肪酸とグリセリンのモノエステル化合物であり、例えば、パルミチン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド、アラキン酸モノグリセリド、ベヘン酸モノグリセリド及びモンタン酸モノグリセリド等が挙げられ、これらの混合物を用いることもできる。

脂肪酸モノグリセリドとしては、離型性効果の点より、ステアリン酸モノグリセリド及びベヘン酸モノグリセリドが好ましく、特に、ステアリン酸モノグリセリドが好ましい。

これらの、脂肪酸モノグリセリドとしては、ナトリウム、塩素等の不純物の含有量が低いものの使用が、芳香族ポリカーボネート樹脂が、記録媒体として用いられる場合の長期安定性、特に高温高湿度下での安定性の見地から好ましい。

例えば、ナトリウム含有量が、質量として30 ppm以下、特に20 ppm以下であることが好ましい。

この脂肪酸モノグリセリドの添加量は、0.015～0.05質量部、好ましくは0.020～0.04質量部の範囲である。

ここで、脂肪酸モノグリセリドの添加量が0.015質量部未満であると、光ディスク基板の離型性が劣り、光ディスク基板表面に離型斑が発生し易い。

又、0.05質量部を越えると、芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量が低下する傾向があり、情報記録の信頼性の低下につながる。

又、本発明の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂に

は、特定の品質の水を特定量含水させて、押出し成形する必要がある。

水の品質としては、25°Cで測定した電気伝導率が1μS/cm以下の水である。

電気伝導率が1μS/cmを超えると、芳香族ポリカーボネート樹脂の加水分解による偏光白濁欠陥の発生が促進され、光ディスクの情報記録の信頼性低下につながる。

芳香族ポリカーボネート樹脂に対する電気伝導率が1μS/cm以下の水の添加量としては、0.05～0.3質量%、好ましくは、0.05～0.2質量%である。

添加量が0.05質量%未満では、離型剤として用いる炭素数14～30の脂肪酸モノグリセリドが変性し、脂肪酸モノグリセリドのカーボネート、脂肪酸ジグリセリド及び脂肪酸トリグリセリドが生成し、光ディスク基板の成形時の離型性が低下し易い。

添加量が0.3質量%を超えると、ポリカーボネート樹脂が加水分解を起したり、成形性の悪化（押出し樹脂量の低下）につながる場合がある。

更に、溶融押出しされた芳香族ポリカーボネート樹脂の冷却を、25°Cで測定した電気伝導率1μS/cm以下の水を用いると、光ディスク基板にクレーズ等の発生がなく、品質が更に向かう。

又、本発明の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により各種安定剤、着色剤等を含有することができる。

安定剤としては、亜リン酸エステル、リン酸エステル等のリン系安定剤が好ましく用いられる。

亜リン酸エステルとしては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*

e r t - ブチルフェニル) ホスファイト、トリノニルホスアイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペントエリスリトールジホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-*t e r t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*t e r t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト及びテトラキス(2,4-ジ-*t e r t*-ブチルフェニル)-4,4-ジフェニレンホスフォナイト等の亜リン酸のトリエステル、ジエステル及びモノエステル等が挙げられる。

中でも、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t e r t*-ブチルフェニル) ホスファイト及びジステアリルペントエリスリトールジホスファト等が好ましい。

リン酸エステルとしては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル) ホスフェート及び2-エチルフェニルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

これらリン系安定剤は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせてもちいてよい。

これらリン系安定剤の含有量は、リン原子に換算して、0.001～0.02質量%の範囲が適当である。

ここで、含有量が0.001質量%未満では安定化効果である樹脂安定性への寄与が少なく、又、0.02質量%を越えると、光ディスク基板の長期における劣化の原因となる場合がある。

従って、これらリン系安定剤の含有量は、ペレットの製造時、

光ディスク基板の成形時の熱安定性を確保するための最低限度の添加量とすることが好ましい。

本発明の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂は、芳香族ポリカーボネート樹脂に、炭素数14～30の脂肪酸モノグリセリドを特定量添加し、必要により他の添加剤成分を加えるとともに、25℃で測定した電気伝導率が $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水を添加して、該樹脂の含水量を0.05～0.3質量%に調節しながら、溶融混練することにより、まず樹脂ペレットを製造する。

ついで、これを成形原料として、溶融押出し成形により、光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂を成形するものである。この場合、金型に超音波を作用させることもできる。

成形条件としては、樹脂温度は340～400℃、好ましくは350～390℃、金型温度は80～140℃、好ましくは90～130℃である。

これらの温度条件で、直径120mm、厚み0.6mmの金型キャビティにスタンパーを有する成形金型に溶融樹脂を射出することにより成形される。

成形サイクルは、通常3～10秒、好ましくは3～9秒である。

実施例

[芳香族ポリカーボネート樹脂の製造例]

PC-A：5質量%水酸化ナトリウム水溶液400リットルに、ビスフェノールA 60kgを溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

この室温のビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を、138リットル/時間の流量で、又、塩化メチレンを69リットル/時間の流量で、径10mm、長さ10mの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して10.7kg/時間

の流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。

尚、反応液の排出温度を25°C、排出液のpHは10~11になるように調整した。得られた反応液を静置し、水相を分離除去し、塩化メチレン相(220リットル)を採取し、ポリカーボネートオリゴマーを得た。

このオリゴマー10リットルに、p-クミルフェノール166.7gを溶解させ、これに、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:75g, 水:1.0リットル)とトリエチルアミン1.17ミリリットルを加え、300rpmで常温で30分攪拌した。

ついで、塩化メチレン8リットル及びビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液(ビスフェノールA:607g, NaOH:320g, 水:5リットル)を加え、500rpmで常温にて1時間攪拌した。

その後、塩化メチレン5リットル及び水5リットルを加え、500rpmで室温にて10分間攪拌した。攪拌停止後、静置分離し有機相を得た。

この有機相を0.03規定の水酸化ナトリウム水溶液5リットルでアルカリ洗浄、0.2規定の塩酸5リットルで酸洗浄及び水5リットルで水洗(二回)を順次行った。塩化メチレンを留去し、乾燥してフレーク状の芳香族ポリカーボネート樹脂(A)を得た。

尚、NMR測定により末端基の略100モル%が、p-クミルフェノキシ基であった。

PC-B:前記PC-Aの製造において、p-クミルフェノール166.7gの代わりに、p-tert-オクチルフェノール162.0gを用いた以外は、同様な方法により芳香族ポリカーボネット樹脂(B)を得た。

末端基の略100モル%がp-tert-オクチルフェノキシ

基であった。

P C - C : 前記 P C - A の製造において、 p - クミルフェノール 1 6 6 . 7 g の代わりに、 p - t e r t - ブチルフェノール 1 1 8 . 0 g を用いた以外は、同様な方法により芳香族ポリカーボネート樹脂 (C) を得た。

末端基の略 1 0 0 モル % が、 p - t e r t - ブチルフェノキシ基であった。

以下、本発明を実施例及び比較例により、詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1 、 4 、 比較例 1 ~ 3

芳香族ポリカーボネート樹脂 P C - A に、 0 . 0 2 8 質量部のステアリン酸モノグリセリド (S M と略称することがある。) 、 0 . 0 0 4 質量 % のトリス (2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ホスファイト及び 2 5 °C で測定した電気伝導率が 0 . 9 μ S / c m の水を所定量加えブレンドし、 2 5 5 °C で二軸押出成形機にて溶融混練し、光ディスク基板を成形するための芳香族ポリカーボネート樹脂ペレットを得た。

このペレットを用いて、成形金型 [直径 : 1 2 0 m m 、厚み : 0 . 6 m m 、ピット深さ : 1 4 0 n m の D V D - R O M 用スタンパー] を用い、樹脂温度 : 3 7 0 °C 、金型温度 : 1 0 0 °C 、成形サイクル : 5 . 3 秒の条件で光ディスク基板を成形した。実験条件を表 1 - 1 に示す、

成形した芳香族ポリカーボネート樹脂光ディスク基板を、下記により評価した結果を表 1 - 2 に示す。

1 . 芳香族ポリカーボネート樹脂ペレット中のステアリン酸モノグリセリド (S M) の残存量

水を添加しないと、ステアリン酸モノグリセリドからステアロイ

ルオキシエチレンカーボネート、ステアリン酸ジグリセリド及びステアリン酸トリグリセリド等の変性体が生成することが確認された。

2. 離型性：成形状況を目視観察した。

○：全く問題なく離型。△：やや問題がある。×：問題あり

尚、ここでやや問題があるとは、光ディスク基板又はスプルーの離型不良によりロボットが金型から光ディスク基板の取り出しに失敗し成形機が停止することを指す。

3. 耐湿熱性

光ディスク基板を温度：90°C、湿度：90%の恒温恒湿条件下で、1,000時間加速劣化試験した後の、粘度平均分子量を測定して評価した。

第1-2表より、25°Cで測定した電気伝導率が0.9μS/cmの水の添加量が特定範囲において、離型剤であるステアリン酸モノグリセリドが変性せず、離型性が優れている。

又、耐湿熱性にも優れ、芳香族ポリカーボネート樹脂が加水分解しないため、情報記録の信頼性にも優れていることが明らかである。

実施例 2

芳香族ポリカーボネート樹脂PC-Aの代わりに、芳香族ポリカーボネート樹脂PC-Bを用いた以外は、実施例1と同様にして芳香族ポリカーボネート樹脂ペレットを得、このペレットを用いて、光ディスク基板を成形した。

実験条件を表1-1、評価した結果を表1-2に示す。

実施例 3

芳香族ポリカーボネート樹脂PC-Aの代わりに、芳香族ポリカーボネート樹脂PC-Cを用いた以外は、実施例1と同様にして芳香族ポリカーボネート樹脂ペレットを得、このペレットを用いて、

光ディスク基板を成形した。

実験条件を表1-1、評価した結果を表1-2に示す。

実施例5、比較例4～7

芳香族ポリカーボネート樹脂として、PC-Aを用い、ステアリン酸モノグリセリドは添加しないで光ディスク基板を成形する樹脂ペレットを実施例1に準じて得た。

このペレット100gに対し、25°Cでの電気伝導率を変えた水を1ミリリットル添加し、プレス成形(プレス温度230°C、プレス圧力最大100kg/cm²)し、得られた光ディスク基板(約100mmΦ、0.5mm厚)を、TABAI-ESPEC社製恒温恒湿槽を用い、90°C、90%RHなる条件下にて100時間加速劣化試験を行なった。

試験終了後、光ディスク基板を光学偏光顕微鏡を用いて、芳香族ポリカーボネート樹脂の加水分解による偏光白濁欠陥の発生個数を観察した。

その評価結果を表2に示す。

表2より、25°Cで測定した電気伝導率が1μS/cm以下の水を用いる必要があることが分かる。

表 1 - 1

	原料組成		溶融押出前 のPC含水率	PCへの 水添加量
	ホリカーホネット(PC)	SM含有量		
	種類	分子量	ppm	ppm
実施例1	PC-A	14200	280	400
実施例2	PC-B	14200	280	400
実施例3	PC-C	14200	280	400
実施例4	PC-A	14000	280	400
比較例1	PC-A	14200	280	400
比較例2	PC-B	14200	280	400
比較例3	PC-C	14200	280	400

表 1 - 2

	ヘレット中のSM残存量		成形性		耐湿熱性		
	SM ppm	SM変性体 ppm	離型性	歩留り	処理前分 子量(Mv)	処理後分 子量(Mv)	Δ Mv
実施例1	250	0	○	99	14200	14200	0
実施例2	210	0	○	97	14200	14100	100
実施例3	220	0	○	98	14200	14200	0
実施例4	220	微量	○	98	14000	13900	100
比較例1	40	140	×	84	14200	14000	200
比較例2	50	110	×	93	14200	14000	200
比較例3	30	120	×	96	14200	13900	300

表 2

	添加した水の 電気伝導率	基板に発生した偏光 白濁欠陥の数 (n=5)
実施例5	0.9 μ S/cm	10個
比較例4	11 μ S/cm	100個
比較例5	100 μ S/cm	1000個
比較例6	1mS/cm	10000個
比較例7	100m μ S/cm	多數、測定不可

産業上の利用の可能性

本発明によれば、光ディスク基板の長期データ保存に対する信頼性が向上する。

更に、溶融押出し成形条件幅が拡大するため、成形サイクルが向上し、成形における歩留り改善による生産効率も向上し、コスト低減を図ることができる。

請求の範囲

1. 芳香族ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、炭素数 14 ~ 30 の脂肪酸モノグリセリドを 0.015 ~ 0.05 質量部添加するとともに、25 °C で測定した電気伝導率が 1 μS/cm 以下の水を添加して、該樹脂の含水量を 0.05 ~ 0.3 質量 % に調節しながら、押出し成形し、冷却、切断してペレット化してなる粘度平均分子量 (M_v) が 10,000 ~ 20,000 である光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂。
2. 溶融押出しされた芳香族ポリカーボネート樹脂の冷却を、25 °C で測定した電気伝導率が 1 μS/cm 以下の水を用いて行なう請求項 1 に記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂。
3. 芳香族ポリカーボネート樹脂の末端基の 30 モル % 以上が p-クミルフェノキシ基及び / 又は p-tert-オクチルフェノキシ基である請求項 1 に記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂。
4. 芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) が、11,000 ~ 18,000 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂。
5. 芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) が、12,000 ~ 16,000 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂。
6. 脂肪酸モノグリセリドの添加量が 0.02 ~ 0.04 質量部である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂。
7. 脂肪酸モノグリセリドがステアリン酸モノグリセリドである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボ

ネート樹脂。

8. 芳香族ポリカーボネート樹脂の含水量が0.05～0.2質量%である請求項1～3のいずれかに記載の光ディスク基板用芳香族ポリカーボネート樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01544

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L69/00, C08K5/103

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G64/00-64/42, C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-312836 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), Column 1, lines 2 to 6; column 4, lines 16 to 34 & EP 1195409 A1	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2003 (10.03.03)Date of mailing of the international search report
25 March, 2003 (25.03.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' C08L 69/00, C08K 5/103

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' C08G 64/00 - 64/42, C08L 69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-312836 A (出光石油化学株式会社) 2001.11.09、第1欄第2-6行、第4欄第16-34行 & E P 1195409 A1	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10.03.03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聰



-4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456